



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251343

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F 32/08  
C08F 36/20  
C08G 59/14  
H01L 23/29  
H01L 23/31

(21)Application number : 09-078949

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

(72)Inventor : HOSAKA SUSUMU

TSUNOKAI YASUO

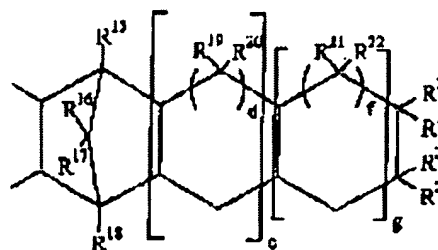
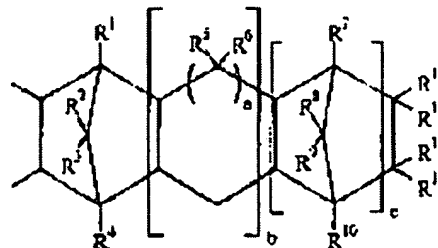
WAKIZAKA YASUHIRO

## (54) THERMOPLASTIC NORBORNENE-BASED POLYMER AND EPOXY GROUP-CONTAINING NORBORNENE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer excellent in electric insulation, heat resistance, etc., by compounding specific two kinds of recurrent units at a specific ratio and specifying a number average molecular weight.

SOLUTION: This polymer has a recurrent unit A of formula I [(a) and (b) are each 0-2; (c) is 1, 2; R<sub>1</sub> to R<sub>14</sub> are each H or a (polar group-substituted) hydrocarbon, etc., one or more of R<sub>1</sub> to R<sub>14</sub> are alkenyl, etc., or R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub>, R<sub>11</sub> and R<sub>12</sub> or R<sub>13</sub> and R<sub>14</sub> are linked to each other to form one or more alkylidene, etc.] and a recurrent unit B of formula II [(d) and (g) are each 0-2; R<sub>15</sub> to R<sub>25</sub> are each H or a (polar group-substituted) hydrocarbon, etc., one or more of R<sub>15</sub> to R<sub>25</sub> are alkenyl, etc., or R<sub>19</sub> and R<sub>20</sub>, and R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub> and R<sub>24</sub> or R<sub>25</sub> and R<sub>26</sub> are linked to each other to form one or more alkylidene, etc., or R<sub>24</sub> and R<sub>25</sub> are linked to each other and form a CC double bond between two carbons on which the R<sub>24</sub> and the R<sub>25</sub> are respectively linked] at a ratio A:B=(100:0) to (30:70), and a number-average molecular weight of 500 to 500,000.



I

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251343

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

|                              |                  |  |
|------------------------------|------------------|--|
| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>    | 識別記号             | F I  |
| C 0 8 F 32/08                |                  | C 0 8 F 32/08  |
| 36/20                        |                  | 36/20  |
| C 0 8 G 59/14                |                  | C 0 8 G 59/14  |
| H 0 1 L 23/29                |                  | H 0 1 L 23/30  |
| 23/31                        |                  | R  |
| 審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 20 頁) |                  |  |
| (21) 出願番号                    | 特願平9-78949       | (71) 出願人 000229117<br>日本ゼオン株式会社<br>東京都千代田区丸の内2丁目6番1号   |
| (22) 出願日                     | 平成9年(1997) 3月13日 | (72) 発明者 保坂 享<br>東京都港区芝公園2-4-1 日本ゼオン株式会社内              |
|                              |                  | (72) 発明者 角替 靖男<br>神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内 |
|                              |                  | (72) 発明者 脇坂 康尋<br>神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内 |

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系重合体及びエポキシ基含有ノルボルネン系重合体

## (57) 【要約】

【課題】 誘電率や誘電正接等の電気絶縁性、耐熱性、耐湿性、及び他材との密着性に優れ、しかも熱履歴やヒートサイクルによる耐クラック性にも優れたエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体を提供する。

【解決手段】 炭素-炭素二重結合を有する2以上のある種のノルボルナン骨格からなる繰返し単位 [A]、及び、炭素-炭素二重結合を有するある種のノルボルナン骨格からなる繰返し単位 [B] を [A] : [B] = 100 : 0 ~ 30 : 70 の割合で含有し、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) が 500 ~ 500, 000 の熱可塑性ノルボルネン系重合体、そのエポキシ変性体、これらの製造方法、およびエポキシ変性体を含有する組成物とその電子部品としての利用。

1

2

【特許請求の範囲】

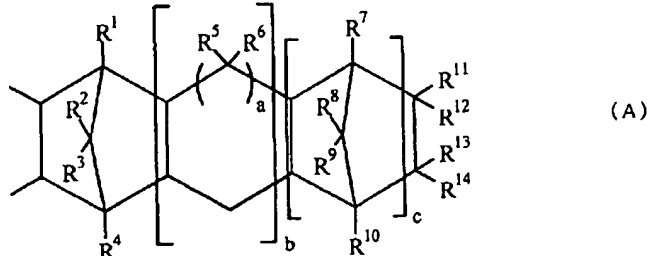
【請求項1】 下式(A)で表される繰り返し単位

[A] 及び下式(B)で表される繰り返し単位[B]を

[A]:[B]=100:0~30:70の割合で含有\*

\*し、数平均分子量(Mn)が500~500,000の熱可塑性ノルボルネン系重合体。

【化1】

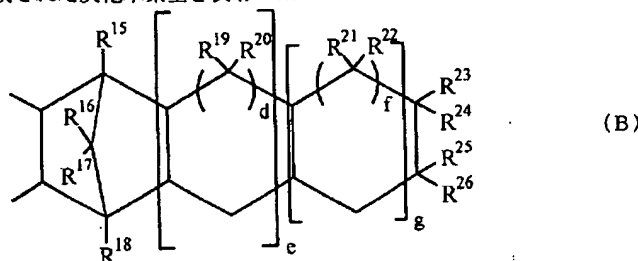


(A)

(式(A)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基を表わ ※

※す。ただし、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成している。)

【化2】



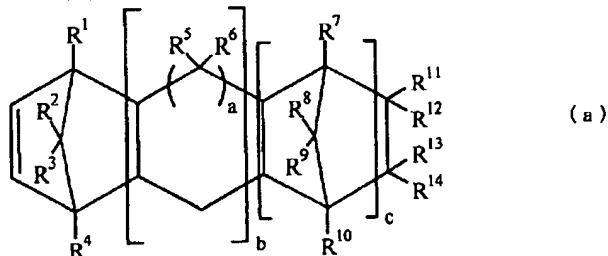
(B)

(式(B)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたア

★ルキリデン基を形成しているかもしくは、R<sup>24</sup>~R<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>が互いに結合して、R<sup>24</sup>~R<sup>25</sup>がそれぞれ結合してなる2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。)

【請求項2】 下式(a)で表されるノルボルネン系単量体[a]と下式(b)で表されるノルボルネン系単量体[b]を[a]:[b]=100:0~30:70の割合で、周期律表第VII族に属する遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて付加重合することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法。

【化3】



(a)

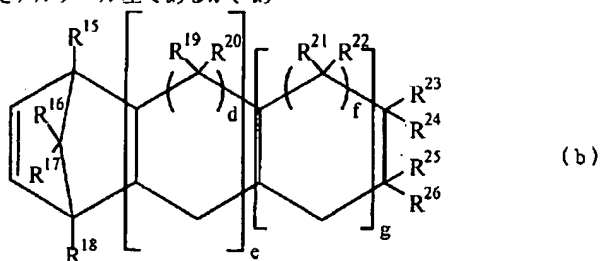
(式(a)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>は

☆それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、

イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基を表わす。ただし、 $R^1 \sim R^{14}$ の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あ\*

\*あるいは $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ または $R^{13}$ と $R^{14}$ とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成している。）

【化4】



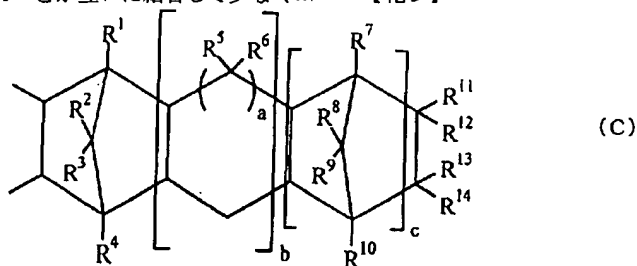
(式(b)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、 $R^{15} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換されたアルキル基を表す。ただし、 $R^{15} \sim R^{26}$ の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいは $R^{19}$ と $R^{20}$ 、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ または $R^{25}$ と $R^{26}$ とが互いに結合して少なく※

※とも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成しているか、もしくは、 $R^{24} \sim R^{25}$ とが互いに結合して、 $R^{24} \sim R^{25}$ がそれぞれ結合してなる2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。）

【請求項3】 下式(C)で表される繰り返し単位

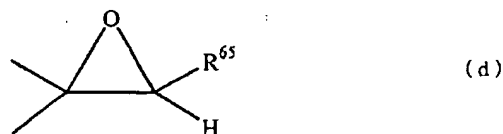
[C] 及び下式(D)で表される繰り返し単位[D]を [C] : [D] = 100 : 0 ~ 30 : 70 の割合で含有し、数平均分子量(Mn)が500~500,000のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体。

【化5】



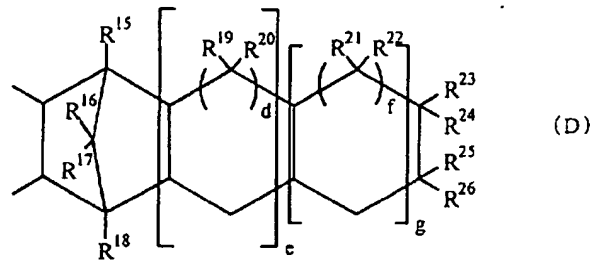
(式(C)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、 $R^1 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基を表わす。ただし、 $R^1 \sim R^{14}$ の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいは $R^{12}$ と $R^{13}$ とが酸素原子を介して結合してオキシ基を形成しているか、あるいは $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、または $R^{13}$ と $R^{14}$ とが互いに結合して、少なくとも一つの下式(d)

【化6】



(式(d)中、 $R^{65}$ は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。）

【化7】



(式(D)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいはR<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>とが酸素原子を介して結合して

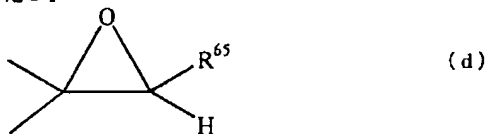
10\*は新規なエポキシ基含有ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含有する架橋性重合体組成物、及びこれを用いた電子部品に関する。

【従来の技術】従来より、トランジスタ、ダイオード、IC、コンデンサ、レジスタ、キャパシタなどの各種電子部品は、電気絶縁の保持、外部雰囲気による物性変化の防止、生産性の向上、低価格化等の目的で、一般に、合成樹脂による封止が行われている。例えば、特開平4-202218号公報には、封止材料としてエチレンとノルボルネン系モノマーを重合した熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いることが開示されている。しかしながら、この方法では、電気絶縁特性には優れるものの、耐熱性におとるため、封止成形時やハンダ付け時の熱応力によって樹脂封止部に変形が起こりやすいという問題がある。また、この熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、電子部品のリードフレームまたはボンディングワイヤーとの密着性が充分でなく、樹脂封止部とリードフレームまたはボンディングワイヤーとの界面から水分が浸透し、電気絶縁性の低下やリードフレームまたはボンディングワイヤーの腐食を引き起こし、電子部品の電気特性を低下させる。また、特開平2-298510号公報には、ビニルノルボルネンやエチリデンノルボルネンなどを単独重合し、次いでビニル基またはエチリデン基の全てをエポキシ化したエポキシ基含有ノルボルネン系樹脂が封止剤として好適であることが報告されている。しかしながら、この方法では、密着性には優れるものの、耐熱性が充分でなく、また誘電率や誘電正接等の電気絶縁性能や耐湿性に劣り、あるいは長時間の熱履歴やヒートサイクルにより樹脂封止部にクラックや変性が生じるという問題がある。

40 【0002】本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために鋭意検討の結果、封止材料として、特定構造の繰り返し単位を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有するノルボルネン系(共)重合体の少なくとも一部の炭素-炭素二重結合をエポキシ化したエポキシ基含有ノルボルネン系重合体を用いることにより、誘電率や誘電正接等の電気絶縁性、耐熱性、耐湿性、及び他材との密着性に優れ、しかも熱履歴やヒートサイクルによる耐クラック性にも優れた電子部品が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0003】

【化8】



(式(d)中、R<sup>65</sup>は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。)

【請求項4】 請求項1記載の熱可塑性ノルボルネン系重合体に、エポキシ化剤として過酸化物を反応させて、当該共重合体中の非共役炭素-炭素二重結合を過酸化物でエポキシ化することを特徴とするエポキシ基含有ノルボルネン系重合体の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含有してなる架橋性重合体組成物。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性重合体組成物を用いて封止された電子部品。

【発明の詳細な説明】

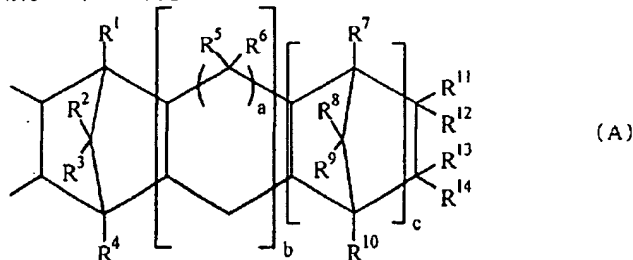
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱可塑性ノルボルネン系重合体、エポキシ基含有ノルボルネン系重合体、これらの製造方法に関し、より詳しくは各種電子部品の封止剤として好適なエポキシ基含有ノルボルネン系重合体、その製造に好適な熱可塑性ノルボルネン系重合体、及びそれらの製造方法に関する。また、本発明\* 50

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、誘電率や誘電正接等の電気絶縁性、耐熱性、耐湿性、及び他材との密着性に優れ、しかも熱履歴やヒートサイクルによる耐クラック性にも優れたエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体を提供することにある。本発明の他の目的は、このような優れた特性を有する熱可塑性樹脂組成物を用いて封止した電子部品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれ \*



(A)

【0006】(式(A)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>の少なくとも一つがア ※

\*ば、第一の発明として、下式(A)で表される繰り返し単位[A]及び下式(B)で表される繰り返し単位

[B]を[A]:[B]=100:0~30:70の割合で含有し、数平均分子量(Mn)が500~5000、000の熱可塑性ノルボルネン系重合体が提供される。

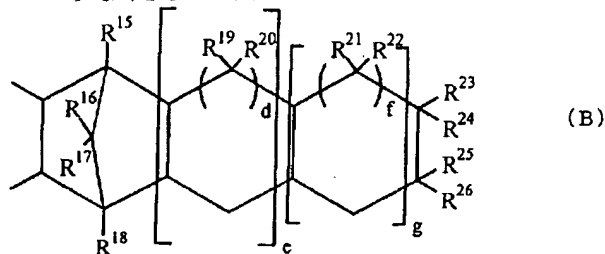
【0005】

【化9】

※ルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成している。) 20

【0007】

【化10】



(B)

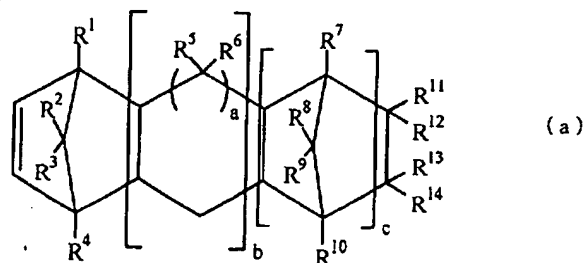
【0008】(式(B)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成しているか、もしくは、★

★R<sup>24</sup>~R<sup>25</sup>とが互いに結合して、R<sup>24</sup>~R<sup>25</sup>がそれぞれ結合してなる2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。) 40

【0009】本発明によれば、また、第二の発明として、下式(a)で表されるノルボルネン系単量体[a]と下式(b)で表されるノルボルネン系単量体[b]を[a]:[b]=100:0~30:70の割合で、周期律表第V I I I族に属する遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて付加重合することとを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

【0010】

【化11】

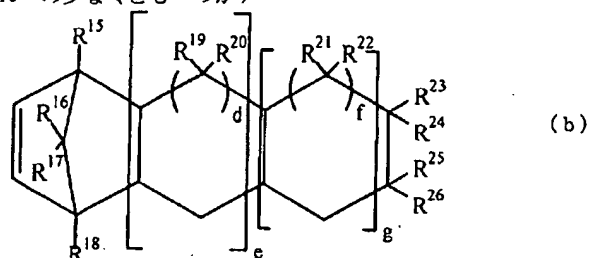


【0011】(式(a)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>の少なくとも一つがア

\*ルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成している。)

【0012】

【化12】



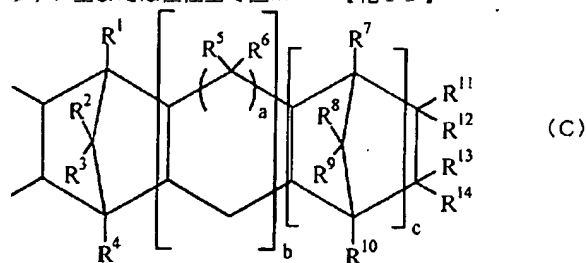
【0013】(式(b)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、R<sup>15</sup>～R<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、R<sup>15</sup>～R<sup>26</sup>の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置

※換されたアルキリデン基を形成しているかもしくは、R<sup>24</sup>～R<sup>25</sup>とが互いに結合して、R<sup>24</sup>～R<sup>25</sup>がそれぞれ結合してなる2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。)

【0014】本発明によれば、さらに、第三の発明として、下式(C)で表される繰り返し単位[C]及び下式(D)で表される繰り返し単位[D]を[C]:(D)=100:0～30:70の割合で含有し、数平均分子量(Mn)が500～500,000のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体が提供される。

【0015】

【化13】



【0016】(式(C)中、各符号は、aは0、1または2、bは0、1または2、cは1または2であり、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド

\*基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>、またはR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>とが互いに結合して、少なくとも一つの下式(d)

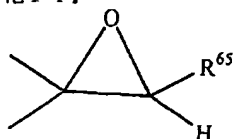
★50

11

12

【0017】

【化14】

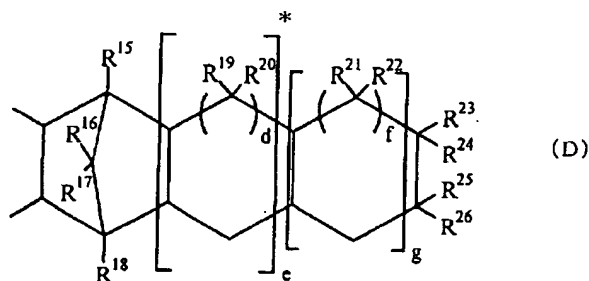


(d)

\*【0018】(式(d)中、 $R^{65}$ は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。)

【0019】

【化15】

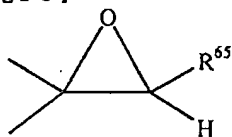


(D)

【0020】(式(D)中、各符号は、dは0、1または2、eは0、1または2、fは0、1または2、gは0、1または2であり、 $R^{15} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、 $R^{15} \sim R^{26}$ の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいは $R^{24}$ と $R^{25}$ とが酸素原子を介して結合してオキシ基を形成しているか、あるいは $R^{19}$ と $R^{20}$ 、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ 、または $R^{25}$ と $R^{26}$ とが互いに結合して、少なくとも一つの下式(d)

【0021】

【化16】



(d)

【0022】(式(d)中、 $R^{65}$ は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。)

【0023】本発明によれば、第四の発明としてさらに、前記熱可塑性ノルボルネン系重合体の少なくとも一部の非共役炭素-炭素二重結合を過酸化化物でエポキシ化することを特徴とするエポキシ基含有ノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。本発明によれば、さらに、第五の発明として上記エポキシ基含有ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含有してなる架橋性重合体組成物、及び、第六の発明として、当該架橋性重合体組成物で封止した電子部品が提供される。

【0024】

※【発明の実施の形態】

熱可塑性ノルボルネン系重合体

(1) 重合体

本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体は、前記式

20 (A)及び(B)で表される不飽和結合を有するノルボルネン系単量体繰返し単位から成る(A)単独あるいは(A)と(B)との共重合体である。該ノルボルネン系繰返し単位は、ノルボルネン環骨格を2個有すテトラシクロドデセン構造由来の単位構造であり、さらに付加重合に関与するノルボルネン環内の二重結合以外に、側鎖にアルキリデンか、アルケニルの不飽和結合あるいはシクロペンタジエン環由来の不飽和結合を有することを特徴とする。

30 【0025】式(A)中、各符号の意味は次の通りである。a、及びbは、それぞれ独立に、0、1または2であり、cは1または2である。 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基(例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{14}$ の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいは $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ または $R^{13}$ と $R^{14}$ とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成している。

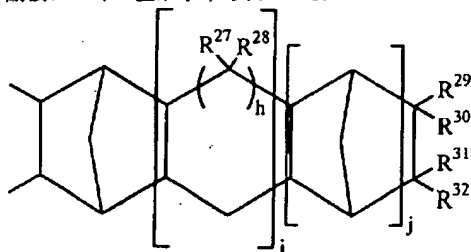
40 【0026】式(A)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6の鎖状アルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、及び炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6の環状アルキル基、及び炭素数が6~12、

※50



好ましくは6～8、より好ましくは6のアリール基などを挙げる事ができる。極性基で置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基を挙げる事ができる。炭化水素基としては、極性基で置換されないものが、防湿性を高度に高める上で好適である。

【0027】式(A)中のアルキリデン基としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などの低級アルキル基が挙げられ \* 10



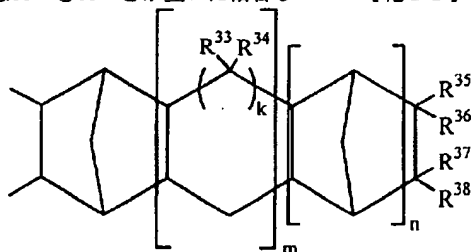
(A1)

【0029】式(A1)中の各符号は、hは0または1、iは0または1、jは1であり、R<sup>27</sup>～R<sup>32</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6の炭化水素基を表す。ただし、R<sup>27</sup>とR<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>とR<sup>30</sup>、またはR<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>とが互いに結合して炭素原子数1～6のアルキリデン基を形成している。好ましくは、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>が互いに結合して炭素原子数1～6のアルキリデン基を形成しているか、あるいはR<sup>30</sup>とR<sup>31</sup>とが互いに結合し※

※炭素-炭素二重結合を形成している。アルキリデン基としては、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、及びイソプロピリデン基などが挙げられる。

【0030】また、ノルボルネン系繰り返し単位[A]の好ましい例としては、例えば、式(A2)で表される繰り返し単位を挙げる事ができる。

【0031】  
【化18】



(A2)

【0032】式(A2)中の各符号は、kは0または1、mは0または1、nは1であり、R<sup>33</sup>～R<sup>38</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基を示し、好ましくは水素原子である、R<sup>37</sup>及びR<sup>38</sup>はいずれか一方が炭素原子数2～6、好ましくは2～3のアルケニル基であり、他方が水素原子である。これらのノルボルネン系繰り返し単位[A]は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。式(B)中、各符号の意味は、次のとおりである。d、e、f、及びgは、それぞれ独立に、0、1または2である。R<sup>15</sup>～R<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基(例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を★50

★表す。ただし、R<sup>15</sup>～R<sup>26</sup>の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成しているかもしくは、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>とが互いに結合して、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。

【0033】式(B)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げる事ができる。アルキル基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6の鎖状アルキル基、及び炭素原子数3～15、好ましくは3～8、より好ましくは5～6の環状アルキル基などを挙げる事ができる。極性基で置換したアルキル基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1

15

～10、より好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。アルキル基としては、極性基で置換されないものが、防湿性を高度に高める上で好適である。

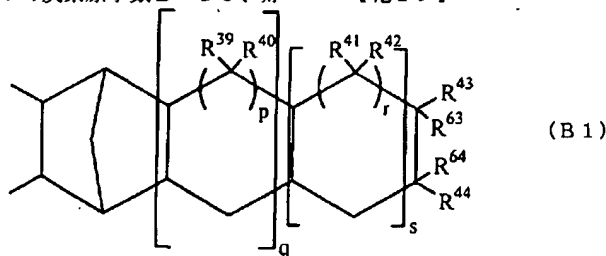
【0034】ただし、 $R^{15} \sim R^{26}$ の少なくとも一つが、炭素原子数2～10、好ましくは2～6、より好ましくは3～4であるアルケニル基または極性基で置換された炭素原子数2～10、好ましくは2～6、より好ましくは3～4であるアルケニル基であるか、あるいは $R^{19}$ と $R^{20}$ 、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ または $R^{25}$ と $R^{26}$ とが互

16

\*ましくは2～6、より好ましくは3～4であるアルキリデン基または極性基で置換された炭素原子数2～10、好ましくは2～6、より好ましくは3～4であるアルキリデン基を形成しているかもしくは、 $R^{24}$ と $R^{25}$ とが互いに結合して、 $R^{24}$ と $R^{25}$ がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成しているのが好ましい。さらに、ノルボルネン系繰り返し単位[B]の好ましい例としては、例えば、式(B1)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0035】

【化19】



【0036】式(B1)中の各符号は、pは0または1、qは0または1、rは0または1、sは0、1または2、 $R^{39} \sim R^{44}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基を示し、好ましくは水素原子である。ただし、 $R^{39} \sim R^{44}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ の少なくとも一つがアルケニル基または極性基で置換されたアルケニル基であるか、あるいは $R^{39}$ と $R^{40}$ 、 $R^{41}$ と $R^{42}$ 、 $R^{43}$ と $R^{63}$ または $R^{44}$ と $R^{64}$ とが互いに結合して少なくとも一つのアルキリデン基または極性基で置換されたアルキリデン基を形成しているか、もしくは、 $R^{63}$ と $R^{64}$ とが互いに結合して、 $R^{63}$ と $R^{64}$ がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成している。これらの非共役の炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系繰り返し単位[B]は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0037】本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体中の繰り返し単位[A]と[B]の含有比率は、使用目的に応じて適宜選択できるが、[A]：[B]の重量比で、通常100：0～30：70、好ましくは90：10～40：60、より好ましくは80：20～50：50の範囲である。[A]と[B]の繰り返し単位の含有量がこの範囲にあるときに、当該ノルボルネン系重合体を過酸化物でエポキシ化させた後述する本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体の電気特性、耐熱性、防湿性、及び金属層との密着性などの特性が高度にバランスされる。

【0038】本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したポ※50

※リスチレン換算の数平均分子量(Mn)で表すと、500～500、000、好ましくは1、000～200、000、より好ましくは2、000～100、000、最も好ましくは～の範囲である。数平均分子量が過度に小さいと、成型体や膜の強度が低下して、クラック等が発生する原因となり、逆に数平均分子量が過度に大きいと共重合体の粘度が大きすぎて、成形や塗膜の加工性が悪くなり好ましくない。

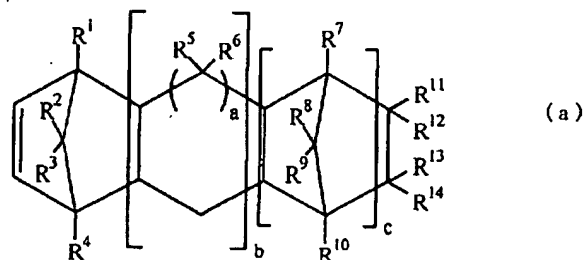
【0039】本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体のガラス転移温度(Tg)は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50～500℃で、好ましくは100～400℃、より好ましくは150～350℃の範囲が好適である。

【0040】(2) ノルボルネン系単量体(モノマー)

本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法は、格別限定されるものではなく、例えば、前記式(a)で表されるノルボルネン系単量体[a]と、前記式(b)で表されるノルボルネン系単量体[b]とを、周期律表第V I I I族に属する遷移金属化合物を含む重合触媒を用いて付加重合させることにより得ることができる。ノルボルネン系単量体[a]としては、ノルボルネン環を2以上有し、付加重合に関与するノルボルネン環内の炭素-炭素二重結合以外に、付加重合に関与しないノルボルネン環内の炭素-炭素二重結合を有するものが用いられる。

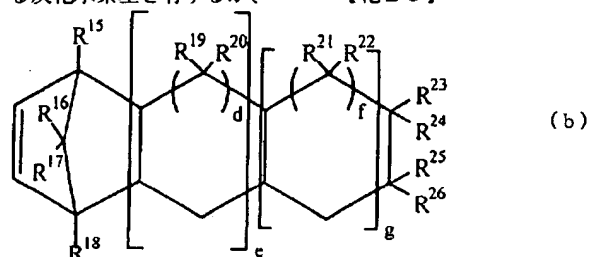
【0041】このようなノルボルネン系単量体[a]としては、式(a)

【化20】



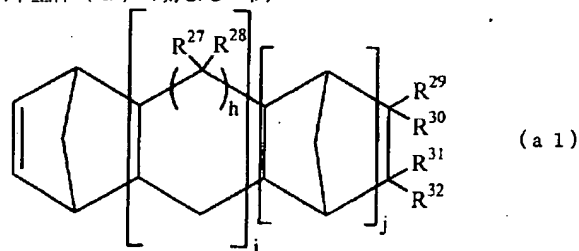
(式中の各符号の意味は、式(A)中のものと同じである。)\*あるいはシクロペンタン環やシクロヘキサン環内に非共有炭素-炭素二重結合を有するものが用いられる。

【0042】また、ノルボルネン環の他に環構造を有し、側鎖にアルキリデン基やアルケニル基などの非共有炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基を有するか、\*【0043】このようなノルボルネン系単量体【化21】としては、(b)

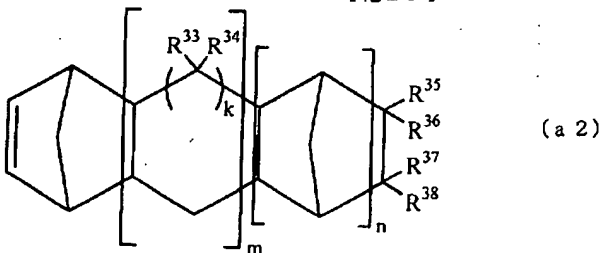


(式中の各符号の意味は、式(B)中のものと同じである。)\*としては、式(a1)、【化22】

【0044】ノルボルネン系単量体(a)の好ましい例※

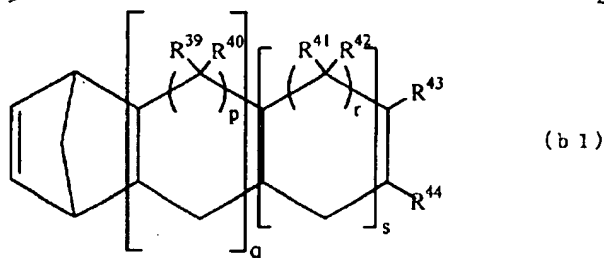


(式(a1)中の各符号の意味は、式(A1)中のものと同じである。)\*【0045】式(a2)【化23】



(式(a2)中の各符号の意味は、式(A2)中のものと同じである。)\*【化24】

【0046】また、ノルボルネン系単量体(b)の好ましい



(b1)

(式(b1)中の各符号の意味は、式(B1)中のものと同じである。)で表される各単量体を挙げることができる。

【0047】このようなノルボルネン系重合体を構成するノルボルネン系モノマー[A]としては、テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4, 10-ペンタデカジエン誘導体、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ-3, 7-デカジエン誘導体などを挙げることができる。より具体的には、以下に示すとおりである。

【0048】8-エチリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、等の8-エチリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；8-n-プロピリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、等の8-n-プロピリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；8-イソプロピリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、等の8-イソプロピリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、等

\*2,5, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；ペンタシクロ[6, 5, 1, 1<sup>3,6</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,13</sup>]-4, 10-ペンタデカジエン、等のペンタシクロ-4, 10-ペンタデカジエン誘導体；などが挙げられる。

【0049】式(2)[b]のテトラシクロドデセン誘導体以外のモノマーの例示は、具体的には以下に示す通りである。5-ビニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-n-プロピル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-n-プロピリデン-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-n-イソプロピル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-n-イソプロピリデン-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、などのビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン誘導体トリシクロ[4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>]-3, 7-デカジエン(すなわちジシクロペンタジエン)などのトリシクロ-3, 7-デカジエン誘導体などが挙げられる。

【0050】これらのノルボルネン単量体[a]および[b]は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。ノルボルネン系単量体[a]と[b]との割合は、前記ノルボルネン系重合体中の繰返し単位[A]と[B]との含有量になるように適宜選択される。即ち、[a]:[b]の重量比で、通常100:0~30:70、好ましくは90:10~40:60、より好ましくは80:20~50:50の範囲である。

### 【0051】(3) 重合方法

熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法は、公知の方法でよく、例えばJ. Organomet. Chem., 358, 567-588(1988)、特開平3-205408号公報、特開平4-63807号公報、特開平5-262821号公報、WO95/14048号公報に記述されている触媒や重合方法などを用いることができる。触媒としては、周期律表第VIII族に属する遷移金属化合物を主成分とする重合触媒が用いられて、このような遷移金属として具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等を挙げることができる。なかでも、コバルト、ニッケル、パラジウムが特に好ましい。具体的な遷移金属化合物を以下に例示する。

【0052】鉄化合物としては、塩化鉄(II)、塩化

## 21

鉄(III)、酢酸鉄(III)、鉄(II)アセチルアセトナート、フェロセンなどが挙げられる。コバルト化合物としては、酢酸コバルト(III)、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルト(III)テトラフルオロボレート、塩化コバルト、コバルト(III)ベンゾエートなどが挙げられる。ニッケル化合物としては、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルエチルヘキサノエート、ニッケロセン、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、ビスアリルニッケル、酸化ニッケルなどが挙げられる。パラジウム化合物としては、塩化パラジウム、臭化パラジウム、酸化パラジウム、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、パラジウムアセチルアセトナート、酢酸パラジウムなどが挙げられる。なかでも、塩化パラジウム、ニッケルアセチルアセトナート、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ などが特に好ましい。使用する触媒の量は、通常モノマーに対してモル比で、 $1/1,000,000 \sim 1/10,000,000$ 、より好ましくは、 $1/100,000 \sim 1/1,000,000$ である。

【0053】これらの触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。触媒の使用量は、重合条件等により適宜選択されればよいが、全ノルボルネン系モノマー量に対するモル比で、通常 $1/1,000,000 \sim 1/10,000,000$ 、好ましくは、 $1/100,000 \sim 1/1,000,000$ である。本発明においては、必要に応じて、アルミノキサンなどの助触媒を用いても良い。アルミノキサンとしてはメチルアルミノキサンが特に好ましい。助触媒は、単独でも2種類以上を組み合わせて用いても良い。アルミノキサンを使用する場合のアルミノキサンと遷移金属化合物の使用割合は、各種条件により任意の割合を選択することができるが、通常は、アルミノキサン中のアルミニウムと遷移金属化合物中の遷移金属の比、すなわち、アルミニウム/遷移金属の比(モル比)として、 $1 \sim 100,000$ 、好ましくは $5 \sim 10,000$ とすれば良い。

【0054】重合反応は、溶媒を用いない塊状重合でも良いし、不活性有機溶媒中で重合しても良い。溶剤媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどの含窒素炭化水素などが挙げられる。

【0055】重合温度は、通常 $-50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好

## 22

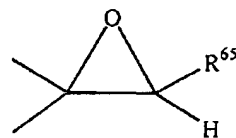
ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ であり、重合圧力は、通常、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ である。

【0056】エポキシ基含有ノルボルネン系重合体  
本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体は、上述してきた本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体の非共役の炭素-炭素二重結合部分をエポキシ化したものであり、前記式(C)で表されるエポキシ基含有ノルボルネン系繰返し単位[C]を含有するものである。このエポキシ基含有ノルボルネン系重合体は、更に前記式

(D)で表されるノルボルネン系繰返し単位[D]をも含有することができる。また、本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体は、必要に応じて前記式[A]や前記式[B]で表されるノルボルネン系繰返し単位を含む、すなわち、これらの式中の非共役の炭素-炭素二重結合部分が完全にエポキシ化されず、分子中に非共役の炭素-炭素二重結合がある重合体であってもよい。

【0057】式(C)中の各符号の意味は、次のとおりである。a、及びbは、それぞれ独立に、0、1または2であり、cは1または2である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基(例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{14}$ の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいは $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{11}$ と $\text{R}^{12}$ 、または $\text{R}^{13}$ と $\text{R}^{14}$ とが互いに結合して、少なくとも一つの下式

【化25】



(d)

(式(d)中、 $\text{R}^{65}$ は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。

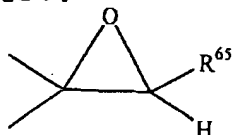
【0058】式(C)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、炭素原子数 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ましくは $1 \sim 6$ の鎖状アルキル基、炭素原子数が $3 \sim 15$ 、好ましくは $4 \sim 10$ 、より好ましくは $5 \sim 6$ の環状アルキル基を挙げることができる。極性基が置換したアルキル基としては、例えば、炭素原子数 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ましくは $1 \sim 6$ のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。アルキル基は、エポキシ基以外には

極性基で置換されないものが、防湿性を高度に高める上で好適である。

【0059】式(C)の特徴は、エポキシ基が導入されていることである。エポキシ骨格を有するアルキル基や、エポキシ骨格を有する基は、極性基で置換されていないものが、防湿性を高度に高める上で好適である。R<sup>15</sup>としては、水素原子、または炭素原子数が1~8のアルキル基が好ましく、水素原子、または炭素原子数が1~4のアルキル基がより好ましい。

【0060】式(D)中の各符号の意味は、次のとおりである。d、e、f及びgは、それぞれ独立に、0、1または2である。R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基(例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換されたアルキル基を表す。ただし、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>の少なくとも一つがエポキシ骨格を有するアルキル基またはエポキシ骨格を有する極性基で置換されたアルキル基であるか、あるいはR<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>が酸素原子を介して結合してオキシ基を形成しているか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>、またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して、少なくとも一つの下式

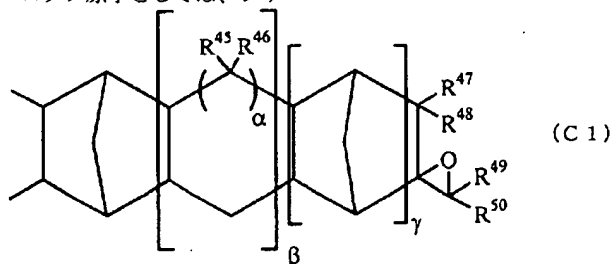
【化26】



(d)

(式(d)中、R<sup>15</sup>は、水素原子、アルキル基、極性基、または極性基で置換されたアルキル基である。)で表されるエポキシ骨格を有する基を形成している。

【0061】式(D)中のハロゲン原子としては、フッ\*



(C1)

【0065】(式(C1)中の各符号の意味は、αは0または1、βは0または1、γは1であり、R<sup>45</sup>~R<sup>48</sup>は水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基を示し、好ましくは水素原子であり、R<sup>49</sup>~R<sup>50</sup>は水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基を示し、好ましく※

\*素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6の鎖状アルキル基、炭素原子数が3~15、好ましくは4~10、より好ましくは5~6の環状アルキル基などを挙げることができる。極性基が置換したアルキル基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。アルキル基としては、極性基で置換されないものが、防湿性を高度に高める上で好適である。

【0062】ただし、R<sup>15</sup>~R<sup>26</sup>の少なくとも一つが、炭素原子数2~10、好ましくは2~6、より好ましくは3~4であるエポキシ骨格を有するアルキル基または極性基で置換された炭素原子数2~10、好ましくは2~6、より好ましくは3~4であるエポキシ骨格を有するアルキル基であるか、あるいはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>またはR<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とが互いに結合して、R<sup>65</sup>が炭素原子数0~8、好ましくは0~4、より好ましくは1~2である少なくとも一つの前記式(d)で表される基または極性基で置換されたR<sup>65</sup>が炭素原子数0~8、好ましくは0~4、より好ましくは1~2である少なくとも一つの前記式(d)で表される基か、もしくは、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>とが互いに結合して、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に炭素-炭素二重結合を形成しているのが好ましい。

【0063】エポキシ基含有ノルボルネン系繰返し単位[C]の好ましい例としては、例えば、式(C1)及び式(C2)が挙げられ、エポキシ基含有ノルボルネン系繰返し単位[D]の好ましい例としては、式(D1)表される各繰返し単位を挙げることができる。

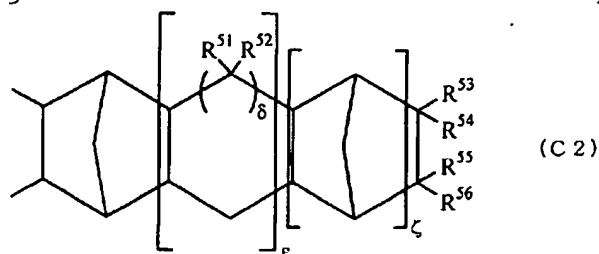
【0064】

【化27】

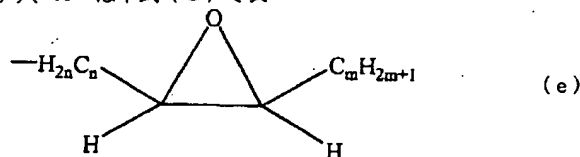
※は水素原子または炭素原子数1~3のアルキルで基である。)】

【0066】

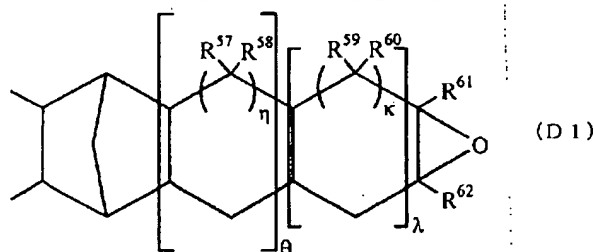
【化28】



【0067】(式(C2)中の各符号の意味は、 $\delta$ は0 \*される基である。  
または1、 $\epsilon$ は0または1、 $\zeta$ は1であり、 $R^{51} \sim R^{55}$  10 【0068】  
は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を示 【化29】  
し、好ましくは水素原子であり、 $R^{56}$ は下式(e)で表\*



【0069】(式(e)中、 $n$ は0～4の整数、 $m$ は0 ※る。))  
～4の整数であり、かつ、 $n+m$ が1～4である。好ま 20 【0070】  
しくは、 $n$ が0または1で、 $m$ が0または1であ ※ 【化30】



【0071】(式(D1)中の各符号の意味は、次のとおりである。 $\eta$ は0または1、 $\theta$ は0または1、 $\kappa$ は1  
であり、 $\lambda$ ：0または1である。 $R^{57} \sim R^{62}$ は水素原子  
または炭素原子数1～6のアルキル基を示し、好ましく  
は水素原子である。)

【0072】エポキシ基含有ノルボルネン系繰返し単位[C]は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み  
合わせて用いることができ、必要に応じてエポキシ基含  
有ノルボルネン系繰返し単位[D]も1または2種類  
以上を組み合わせて用いることができる。

【0073】非共役の炭素-炭素二重結合を有さないノ  
ルボルネン系繰返し単位[B]、及びノルボルネン系  
繰返し単位[A]の具体例は、前記ノルボルネン系重  
合体の例示と同様である。

【0074】本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重  
合体中の、繰返し単位[C]および[D]のようなエ  
ポキシ基を含有する繰返し単位と[A]及び[B]の  
ような非共役の炭素-炭素二重結合を含有する繰返し  
単位の割合は、使用目的や繰返し単位の種類に応じて  
適宜選択されるが、樹脂100g中のエポキシ基のモル  
数を表すエポキシ価で0.20mol/100g～0.★50

30★90mol/100g、好ましくは0.30mol/1  
00g～0.80mol/100g、より好ましくは  
0.40mol/100g～0.70mol/100g  
である。エポキシ価がこの範囲であるときに、電気特  
性、防湿性、及び金属層との密着性等の特性が高度にバ  
ランスされ好適である。[A]や[B]の含有量は、少  
ない方が好ましく、過度に多いと電気特性や防湿性等が  
悪化し好ましくない。

【0075】本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系共  
重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミ  
エーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定  
したポリスチレン換算の数平均分子量( $M_n$ )で、50  
0～500,000、好ましくは1,000～300,  
000、より好ましくは2,000～200,000の  
範囲である。エポキシ基含有ノルボルネン系共重合体の  
数平均分子量( $M_n$ )が過度に小さいと機械的強度が低  
下し、逆に、過度に大きいと加工性が悪くなり、いずれ  
も好ましくない。本発明のエポキシ基含有ノルボルネン  
系共重合体のガラス転移温度( $T_g$ )は、使用目的に応  
じて適宜選択されればよいが、通常50～500℃、好  
ましくは100～400℃、より好ましくは150～3

50℃の範囲である。

【0076】本発明のエポキシ基含有ノルボルエン系共重合体の製造方法は、格別な限定はなく、例えば、前記製造方法で製造されるノルボルエン系共重合体と、エポキシ化剤として過酸化物を反応させることで行うことができる。過酸化物としては、従来より炭素-炭素二重結合のエポキシ化剤として用いられるものであれば格別な限定はないが、例えば、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などの過酸類；過酸化水素、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類；などが挙げられる。

【0077】エポキシ化反応は、ノルボルエン系共重合体と過酸化物を混合し、加熱すればよく、通常、溶媒存在下で行われる。溶媒としては、ノルボルエン系共重合体を溶解または分散できるものであれば格別な制限はなく、例えば、前記ノルボルエン系共重合体の製造で例示した溶媒と同様なものを用いることができる。溶媒の使用量は、ノルボルエン系共重合体を溶解または分散できる量であれば格別な制限はないが、ノルボルエン系共重合体に対する重量比で、通常1～100倍量、好ましくは2～80倍量、より好ましくは5～50倍量の範囲である。反応条件は、過酸化物の種類に応じて適宜選択すればよいが、反応温度が、通常0～300℃、好ましくは50～200℃、反応時間が、通常0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間の範囲である。反応終了後は、メタノール等の貧溶媒を多量に反応系に添加してポリマーを析出させ、汙別洗浄後、減圧乾燥等により得ることができる。

#### 【0078】架橋性重合体組成物

また、本発明においては、架橋性重合体組成物に、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度が0℃以下の重合体であって、通常のゴム状重合体および熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>, 100℃）は、使用目的に応じて適宜選択され、通常5～200である。

【0079】ゴム状重合体としては、例えば、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム質重合体；エチレン- $\alpha$ -オレフィン-ポリエン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルメタクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソプレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸

アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソプレン共重合体などが挙げられる。

【0080】熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などであり、具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げることができる。

【0081】その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテートなどが挙げられる。

【0082】これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。本発明に使用される架橋性重合体組成物は、COB、TAB、MCMなどにおいて、ガラス・エポキシ配線基板やポリイミドフレキシブル基板、等に搭載された半導体チップを局部的に、ポッティング方式によってモールドするための封止用樹脂架橋性重合体組成物として使用可能であり、その構成は当該ノルボルエン系樹脂と、加熱によりその効果が発現する架橋剤及び架橋助剤と、有機溶剤から構成される。また、封止材に要求される線膨張係数（ $\alpha$ ）の低減のために、熔融シリカ粉等の無機フィラー等を配合するのが好ましい。

#### 【0083】（1）架橋剤

架橋剤としては、特に限定されないが、有機過酸化物や光架橋剤が用いられる。有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1,1-ビス（ $t$ -ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ、2,2-ビス（ $t$ -ブチルパーオキシ）



シ)ブタンなどのパーオキシケタール類;トープチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類;ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルパーオキシ)ヘキシノ-3,α,α'-ビス(トープチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類;オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類;パーオキシジカーボネートなどのパーオキシエステル類;が挙げられる。これらの中でも、硬化後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

【0084】また、光によりラジカルを発生する光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系化合物;ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物;ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物;2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物;2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物;2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ナフトキノン等のアントラキノン系化合物;2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-オードデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系化合物;オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガ、ナフテン酸マンガ等の有機酸金属塩;等の光架橋剤を挙げることができる。

【0085】これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。架橋剤の配合量は、エポキシ基含有ノルボルネン系付加共重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.001~15重量部、より好ましくは0.1~10重量部、最も好ましくは0.5~5重量部の範囲である。架橋剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電気特性、防湿性などの特性が高度にバランスされ好適である。

#### 【0086】(2) 架橋助剤

本発明においては、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めるために、架橋助剤を使用することができる。架橋助剤としては、特に限定されるものではないが、特開昭62-34924号公報等に開示されている公知のもの

キシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤;N,N-メフェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤;ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤;エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤;ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤;等が例示される。これらの中でも、アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤1重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、防湿性等が低下するおそれが生じる。

#### 【0087】(3) 難燃剤

難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤によって分解、変性、変質しないものが好ましく、通常ハロゲン系難燃剤が用いられる。ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体[例えば、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(プロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)等]、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体[例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)等]、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体[例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド等]、エチレンビス(5,6-ジブロモノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)、トリス-(2,3-ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタ

## 31

ブromofluorene、ヘキサブromofluorene、ビス（トリブromofluorene）フマルアミド、N-メチルヘキサブromofluoreneアミン等を使用するのが好ましい。

【0088】難燃剤の添加量は、エポキシ含有ノルボルネン系共重合体100重量部に対して、通常3～150重量部、好ましくは10～140重量部、特に好ましくは15～120重量部である。難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃剤を用いることができる。これらの難燃剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用する。

【0089】(4)その他のポリマー成分

また、本発明においては、架橋性重合体組成物に、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度が0℃以下の重合体であって、通常のゴム状重合体および熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>、100℃）は、使用目的に応じて適宜選択され、通常5～200である。

【0090】ゴム状重合体としては、例えば、エチレン-α-オレフィン系ゴム質重合体；エチレン-α-オレフィン-ポリエン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルメタクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソプレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソプレン共重合体などが挙げられる。

【0091】熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレン-ブタジエンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合

## 32

体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などであり、具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げることができる。

【0092】その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテートなどが挙げられる。これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

【0093】(5)充填材

本発明の架橋性重合体組成物には、線膨張係数（線膨張率）を小さくして、寸法安定性を高めるために、有機または無機充填材を配合することが好ましい。有機充填材としては、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などが挙げられ、無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、タルク、クレー、シリカアルミナ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、ベントナイト、グラファイト、モンモリロナイト、アルミニウム粉、ハイドロタルサイト、ケイ素土、軽石粉、軽石バルーン、ドロマイト、カーボンブラック、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、チッ化ケイ素、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、硫化モリブデンの充填材が挙げられる。

【0094】これらの無機充填材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの無機充填材をシランカップリング剤やチタネートカップリング剤で処理したものをを用いることができる。無機充填剤は、重合体成分100重量部に対して、通常、10～300重量部、好ましくは20～150重量部、より好ましくは30～100重量部の割合で配合される。無機充填材を配合することにより、線膨張係数を低下させることができるが、その配合割合が小さすぎると、線膨張係数の低下が不十分となり、高温時の熱変性が大きくなって、耐湿性が劣り、逆にその配合

## 33

割合が大きすぎると、組成物の粘度が上昇し、整形性が低下するので、いずれも好ましくない。

## 【0095】(6) その他の配合剤

本発明の架橋性重合体組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどのその他の配合剤を適量添加することができる。具体的には、例えば、テトラキス〔メチレン-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、β-10 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキサミドビス〔エチル-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帯電防止剤；フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げることができる。

## 【0096】(7) 溶媒

本発明では、エポキシ基含有ノルボルネン系共重合体を溶媒に溶解させて、ブリアレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート（フィルム）を製造したりすることができる。このように、溶媒を用いてエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体を溶解させる場合には、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。溶媒は、エポキシ基含有ノルボルネン系共重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。溶媒の使用量は、固形分濃度が通常1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になるように調整される。

## 【0097】電子部品

・ノルボルネン系樹脂封止材

## 34

本発明に使用される封止材は、ノルボルネン系樹脂及び架橋剤、架橋助剤、有機溶剤、溶融シリカ等の無機フィラーから構成され、その粘度は0.1～20.0Pa・s、好ましくは0.2～10.0Pa・s、より好ましくは0.3～5.0Pa・sである。また、溶液の不揮発分濃度は通常5～100%、好ましくは10～90%、より好ましくは20～70%である。濃度が低すぎると封止剤の表面張力が低下して、基板上に広がり過ぎてしまつて十分な膜厚で封止出来ず、濃度が高すぎると封止剤の粘度が高くなり過ぎて、ボンディングワイヤーの周辺や、チップと基板の間に樹脂が十分に廻り込まずに、完全に充填されなかったり、気泡が抜けきらずにボイドが発生するといった問題が生じる。

【0098】封止剤の粘度が低すぎると、ポッティングの際に広がり過ぎてしまい、チップがはみ出してしまい、また粘度が高すぎると、封止材がボンディングワイヤー間にスムーズに流れ込まなかったり、ボイド等が残って、環境試験時にクラック等の発生の原因になったりする。

## 【0099】・封止用コート膜の形成

## (1a) ポッティング方法

本発明の封止材を用いて、LSIチップ上にオーバーコート膜を形成する方法はディスペンサを使用した滴下法や、型枠を用いた注型法があり、滴下法には、チップの周囲にダムを形成する場合や、凹みを設ける場合と、まったく枠を設けない方法があり、前者2方法の場合は高流動タイプの封止材を、後者の場合は高粘度の形状保持性のある封止材をしようする。また、テープキャリアパッケージを滴下法によって封止する方法もあるが、この場合は低粘度タイプの封止材を使用する。注型用枠を用いて封止を行う注型法には、高流動性かつ低粘度のものを使用する。

## 【0100】(b) 硬化

封止材の硬化は、第1段階として、溶剤を蒸発除去するために通常70～250℃、好ましくは80～150℃にて5～60分、好ましくは10～30分ほどブリアークを行った後、通常100～250℃にて、好ましくは150～200℃にて、通常30分～5時間、好ましくは1～2時間程度完全硬化させる。本発明において、電子部品のリード線及びリードフレームの材質は特に制限されないが、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、錫、亜鉛、コバルト、及びジルコニウムなどの各種金属を組み合わせた任意の材料がしうできる。

【0101】本発明の方法で封止することのできる電子部品としては、リードスルー実装品及び面実装品などであり、具体的にはIC、LSI、VLSI、ハイブリッドIC、トランジスター、ダイオード、トリオード、コンデンサ、レジスタ、抵抗ネットワーク、サイリスタ、チップインダクタ、トランス、モータ、LCフィルタ、コネクタ、コイル、バリスタ、トランスデューサ、水晶

発振器、ヒューズ、感流器、電源、スイッチ、リレー、センサ、ホール素子、サージアブソーバ、アレスタ、ピングリッドアレー、フォトカブラ、及びこれらの複合部品等が挙げられる。

#### 【0102】

【実施例】以下に、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

(1) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) : 示差走査熱量法 (DSC法) により測定した。

(2) 分子量 (M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>) : 特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 共重合比率 : <sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより測定した。

(4) エポキシ価 : JIS 7236 に従って算出した。エポキシ化率 (炭素-炭素不飽和結合のエポキシ基転化率) は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定した。

【0103】(5) 密着性 : 後記載の方法により作成したオーバーコート膜とLSIチップとのゴバン目剥離強度試験を行い、100/100ものを良好と判断した。

(6) 耐久性 : 90℃、95%湿度の条件で1000時間放置した後、フクレ等の外観の異常や変色等を観察し耐湿性と熱履歴に対する安定性を確認し、さらに-40℃→100℃ (各温度の保持時間は30分、昇温及び冷却時間は30分)、1000サイクルのヒートサイクル試験においてもフクレ等の外観の異常や変色等を観察しヒートサイクルによる熱安定性を確認した。

(7) ハンダ耐熱性 : 300℃のハンダを1分間接触させて後、外観を観察し、下記基準で判断した。

良好 : 剥離やフクレのないもの  
不良 : 剥離またはフクレの見られるもの

(8) 誘電率及び誘電正接は、JIS K 6911 に従って測定した。

#### 【0104】実施例1

(環状オレフィン熱可塑性ノルボルネン系付加共重合体の製造とエポキシ変性) 窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム500mgと8-エチリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン75mlを添加して、90℃4時間重合反応を行った。反応終了後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、汙別洗浄後、減圧乾燥することにより、32gのポリマー (ポリスチレン換算で数平均分子量 (M<sub>n</sub>) = 2,400、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) = 3,400、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) = 320℃) を得た。

【0105】(エポキシ変性) 得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂50重量部をキシレン1000重量部に130℃で溶解させた。続いてト-ブチルヒドロパーオキシド2重量部とヘキサカルボニルモリブデン0.15重

量部を加えて、130℃で1時間反応させた。これを多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、汙別洗浄後、減圧乾燥することにより、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂重合体 (コードNo. A) を50重量部得た。この樹脂重合体Aの分子量はM<sub>n</sub>=2,800でT<sub>g</sub>は322℃であった。この樹脂重合体Aのエポキシ価は0.49mol/100gであった。<sup>1</sup>H-NMRにて測定したオレフィン性不飽和結合のエポキシ基の転化率は92%で、ポリマーの繰返し構造単位当たりのエポキシ基導入率は92%であった。\$

#### 【0106】実施例2

(エポキシ変性) 実施例1で得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂50重量部をキシレン1000重量部に100℃で溶解させた。続いてメタクロロ過安息香酸9重量部をキシレン400重量部に溶解させた溶液を加え、100℃で3時間反応させた。これを多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、汙別洗浄後、減圧乾燥することにより、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂重合体 (コードNo. B) を50重量部得た。この樹脂重合体Bの分子量はM<sub>n</sub>=2,700でT<sub>g</sub>は321℃であった。この樹脂重合体Bのエポキシ価は0.41mol/100gであった。<sup>1</sup>H-NMRにて測定したオレフィン性不飽和結合のエポキシ基の転化率は81%で、ポリマーの繰返し構造単位当たりのエポキシ基導入率は81%であった。

#### 【0107】実施例3

(環状ノルボルネン系重合体の製造とエポキシ変性) 窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム500mgと5-ビニルービシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン (VNB) および8-エチリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセンの混合物75mlを添加して、90℃4時間重合反応を行った。反応終了後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、汉別洗浄後、減圧乾燥することにより、46.0gのポリマー (VNB組成54%、ポリスチレン換算で数平均分子量 (M<sub>n</sub>) = 2,100、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) = 3,100、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) = 282℃) を得た。

【0108】(エポキシ変性) 得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂50重量部をキシレン1000重量部に130℃で溶解させた。続いてト-ブチルヒドロパーオキシド2重量部とヘキサカルボニルモリブデン0.15重量部を加えて、130℃で1時間反応させた。これを多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、汉別洗浄後、減圧乾燥することにより、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂重合体 (コードNo. C) を50重量部得た。この樹脂重合体Cの分子量はM<sub>n</sub>=2,300でT<sub>g</sub>は284℃であった。この樹脂重合体Cのエポキシ価率は0.61mol/100gであった。<sup>1</sup>H-N

MRにて測定したオレフィン性不飽和結合のエポキシ基の転化率は98%で、ポリマーの繰返し構造単位当たりのエポキシ基導入率は98%であった。

#### 【0109】参考例1

窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、トルエン100mlとメチルアルミノキサン6ミリモル及びビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.3ミリモルを加えた。次に5-ビニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン15mlを添加して、80℃、24時間重合反応を行った。反応終了後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、戸別洗浄後、減圧乾燥することにより、2.8gのポリマー(ポリスチレン換算で数平均分子量(Mn)=1,300、重量平均分子量(Mw)=1,800、ガラス転移温度(Tg)=246℃)を得た。

【0110】(エポキシ変性)得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂50重量部をキシレン1000重量部に130℃で溶解させた。続いてト-ブチルヒドロパーオキシド2重量部とヘキサカルボニルモリブデン0.15重量部を加えて、130℃で1時間反応させた。これを多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、戸別洗浄後、減圧乾燥することにより、エポキシ変性熱可塑性ノ\*

(表 1)

\*ノルボルネン系樹脂(コードNo. D)を50重量部得た。この樹脂Dの分子量はMn=1,200でTgは248℃であった。この樹脂Dの<sup>1</sup>H-NMRにて測定したオレフィン性不飽和結合のエポキシ基の転化率は85%で、ポリマーの繰返し構造単位当たりのエポキシ基導入率は85%であった。\$

(実施例4~6、比較例1)実施例1~3及び参考例1で得たエポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂それぞれ30重量部と4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン1.2重量部をキシレン50重量部中に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

【0111】〈半導体封止用オーバーコート膜の形成〉前記の溶液を、LSIチップを基板上にベアチップ実装した部品上に塗布し、90℃にて60秒プリベークして、LSIチップ上に厚さ300μmの塗膜を得た。このサンプルを窒素下にて250℃、3時間加熱キュアを行い膜厚300μmのオーバーコート膜を形成した。評価結果を表1に記載した。

#### 【0112】

【表1】

|     |   | 重合体  |      | エポキシ変性体 |      | 評価結果    |         |         |     |        |
|-----|---|------|------|---------|------|---------|---------|---------|-----|--------|
|     |   | 樹脂種  | Mn   | Tg      | エポキシ | 密着性     | 耐久性     | 耐熱性     | 誘電率 | 誘電正接   |
| 実施例 | 4 | 実施例1 | 2800 | 322     | 0.49 | 100／100 | 変化なし    | 良好      | 2.5 | 0.0011 |
|     | 5 | 実施例2 | 2700 | 321     | 0.41 | 98／100  | 変化なし    | 良好      | 2.4 | 0.0009 |
|     | 6 | 実施例3 | 2300 | 284     | 0.61 | 100／100 | 変化なし    | 良好      | 2.5 | 0.0011 |
| 比較例 | 1 | ---  | 1200 | 248     | 0.64 | 100／100 | クラック、変形 | クラック、変形 | 2.5 | 0.0011 |

【0113】表中、「重合体」はエポキシ変性前の樹脂※ ※を表し、「エポキシ」はエポキシ価を表す。